

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 2 日
Date of Application:

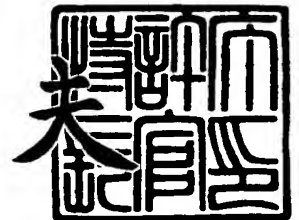
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 2 6 0 7 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 6 0 7 9]

出 願 人 三 洋 化 成 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P5716

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F220/18

【発明者】

 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

 【氏名】 由岐 剛

【発明者】

 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

 【氏名】 西田 稔

【特許出願人】

 【識別番号】 000002288

 【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

 【代表者】 寛 哲男

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033031

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

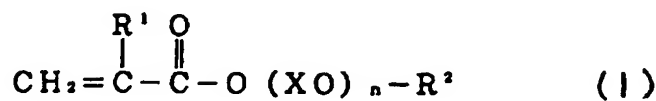
【発明の名称】 粘度指数向上剤及び潤滑油組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される単量体(a)および水酸基含有単量体(h)を必須構成単量体としてなる共重合体(A)からなる粘度指数向上剤。

一般式

【化1】



[R¹は水素原子またはメチル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、nは0～20の整数、R²は炭素数20～36の分岐アルキル基である。]

【請求項2】 共重合体(A)が、さらに炭素数1～4のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(b)および炭素数8～18のアルキル基もしくは炭素数20～24の直鎖アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート(c)からなる群から選ばれる1種以上の単量体を必須構成単量体としてなる共重合体である請求項1記載の粘度指数向上剤。

【請求項3】 (A)が、(A)の質量に基づいて、5～90質量%の単量体(a)、5～50質量%の単量体(h)、並びに5～90質量%の単量体(b)および/または単量体(c)から構成されてなる共重合体である請求項2記載の粘度指数向上剤。

【請求項4】 共重合体(A)を構成する単量体(a)が、一般式(1)においてnが0である単量体である請求項1～3のいずれか記載の粘度指数向上剤。

【請求項5】 共重合体(A)を構成する単量体(a)が、2-デシルテトラデシル(メタ)アクリレートである請求項4記載の粘度指数向上剤。

【請求項6】 共重合体(A)の重量平均分子量が5,000～35,000である請求項1～5のいずれか記載の粘度指数向上剤。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれか記載の粘度指数向上剤並びに希釈剤および／または他の添加剤からなる潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 8】 希釈剤が、粘度指数向上剤の質量に基づいて 5～900 質量%である請求項 7 記載の潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 9】 他の添加剤として、(A) 以外の(メタ)アクリレート系重合体(B)を(A)の質量に基づいて 0.001～10 質量%含有してなる請求項 7 または 8 記載の潤滑油用添加剤組成物。

【請求項 10】 請求項 1～6 のいずれか記載の粘度指数向上剤および基油を含有してなる潤滑油組成物。

【請求項 11】 請求項 7～10 のいずれか記載の潤滑油添加剤組成物および基油を配合してなる潤滑油組成物。

【請求項 12】 基油の 100℃動粘度が $1 \sim 18 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、かつ基油の粘度指数が 60 以上である請求項 10 または 11 記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤組成物、それらを含む潤滑油組成物に関する。詳しくは、粘度指数向上能に優れた粘度指数向上剤、潤滑油用添加剤組成物、それらを含む潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護の気運が高まり、自動車の省燃費性がより一層要求されてきている。省燃費化の 1 つの手段として潤滑油の低粘度化による摩擦損失の低減が挙げられる。しかしながら、単に低粘度化すると液漏れや焼き付きといった問題が生じてくる。この問題を解決するには、一般に粘度指数を上げることが必要とされ、従来から各種のポリメタクリレート系共重合体からなる粘度指数向上剤が提案されている（例えば特開平 7-48421 号公報、特開平 7-62372 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来のポリメタクリレート系粘度指数向上剤は、粘度指数向上効果においても、また剪断安定性においても不十分であるという問題点があった。

【0004】

【課題を解決する手段】

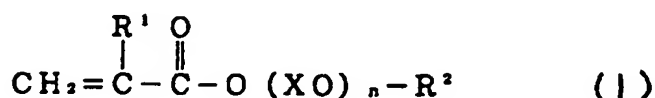
本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の単量体から構成される重合体が、粘度指数向上能およびせん断安定性に優れていることを見出し本発明に至った。

すなわち本発明は、一般式(1)で示される単量体(a)および水酸基含有単量体(h)を必須構成単量体としてなる共重合体(A)からなる粘度指数向上剤；該粘度指数向上剤並びに希釈剤および／または他の添加剤からなる潤滑油用添加剤組成物；該粘度指数向上剤と基油を含有してなる潤滑油組成物；並びに潤滑油添加剤組成物および基油を配合してなる潤滑油組成物；である。

一般式

【0005】

【化2】



【0006】

R¹は水素原子またはメチル基、-Xは炭素数2～4のアルキレン基、nは0～20の整数、R²は炭素数20～36の分岐アルキル基である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明における一般式(1)で示される単量体(a)において、R²は炭素数20～36の分岐アルキル基であり、具体的には分岐の位置によって以下の様に分類して挙げられる。

(1) 1-アルキル基(1位で分岐を有するアルキル基)；1-エチルオクタデシル基、1-ヘキシルテトラデシル基、1-オクチルドデシル基、1-ブチルエイコシル基、1-ヘキシルオクタデシル基、1-オクチルヘキサデシル基、1-デ

シルテトラデシル基および 1-ウンデシルトリデシル基など、

(2) 2-アルキル基; 2-エチルオクタデシル基、2-ヘキシルテトラデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-ドデシルヘキサデシル基、2-テトラデシルオクタデシル基、2-ヘキサデシルオクタデシル、2-テトラデシルエイコシル基および 2-ヘキサデシルエイコシル基など、

(3) 3-アルキル基~34アルキル基; 3-アルキル基、4-アルキル基、5アルキル基、32-アルキル基、33-アルキル基および 34アルキル基。

【0008】

また、 R^2 としては、1個またはそれ以上の分岐アルキル基の混合物も挙げられ、上記(1)~(3)で挙げた基のいずれか2種以上の混合物、並びに、プロピレンオリゴマー(7量体~11量体)、エチレン/プロピレンオリゴマー(モル比16/1~1/11)、イソブチレンオリゴマー(5量体~8量体)または α -オレフィン(炭素数5~16)オリゴマー(2量体~7量体)に対応するオキシアルコールから水酸基を除いた残基なども挙げられる。

【0009】

R^2 のうち、粘度指数と低温粘度の観点から、好ましくは炭素数が20~32、さらに好ましくは炭素数が20~28、特に好ましくは炭素数が22~26、とりわけ好ましくは炭素数24の分岐アルキル基である。また、炭素数24の分岐アルキル基のうち、好ましいのは2-アルキル基であり、さらに好ましいのは2-デシルテトラデシル基である。

【0010】

Xは炭素数2~4のアルキレン基であり、具体的にはエチレン基、1,2-および1,3-プロピレン基、1,2-、1,3-および1,4-ブチレン基が挙げられる。これらのうち好ましいのはエチレン基、および1,2-プロピレン基である。

【0011】

nは0または1~20の整数であり、好ましくは0または1~10の整数、さらに好ましくは0または1~5の整数である。

【0012】

単量体 (a) の具体例としては、2-デシルテトラデシル (メタ) アクリレート、2-オクチルデシルオキシエチル (メタ) アクリレート、2-デシルテトラデシルオキシエチルオキシエチル (メタ) アクリレート、2-デシルヘキサデシルオキシプロピルオキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ドデシルヘキサデシルオキシブチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらのうち、最も好ましいのは2-デシルテトラデシル (メタ) アクリレートであり、これを構成単量体としてなる重合体は特に粘度指数向上効果に優れている。

【0013】

単量体 (h) は分子中に1個またはそれ以上 (好ましくは1または2個) の水酸基を含有するビニル単量体である。具体例としては、

(h1) ヒドロキシアルキル (炭素数2~6) (メタ) アクリレート [2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1-メチル-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなど]、

(h2) モノ-またはジ-ヒドロキシアルキル (炭素数1~4) 置換 (メタ) アクリルアミド [N, N-ジヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジ-2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリルアミドなど]、

(h3) ビニルアルコール (酢酸ビニル単位の加水分解により形成される)、

(h4) 炭素数3~12のアルケノール [(メタ) アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール、1-ウンデセノールなど]、

(h5) 炭素数4~12のアルケンジオール [1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオールなど]、

(h6) ヒドロキシアルキル (炭素数1~6) アルケニル (炭素数3~10) エーテル [2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど]、

(h7) 芳香族単量体 [o-, m-またはp-ヒドロキシスチレンなど]

(h8) 多価 (3~8価) アルコール (アルカンポリオール、その分子内もしくは分子間脱水物、糖類、例えばグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール

ル、ソルビタン、ジグリセリン、蔗糖) のアルケニル (炭素数 3 ~ 10) エーテルもしくは (メタ) アクリレート [蔗糖 (メタ) アリルエーテル]、などが挙げられる。

粘度指数向上の観点から、好ましいのは 2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。

【0014】

共重合体 (A) は、(a) および (h) 以外に、必要によりさらに共重合できる単量体としては以下の (b) ~ (n) の単量体が挙げられる。

【0015】

(b) 炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート: 例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-または *iso*-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-、*iso*-または *sec*-ブチル (メタ) アクリレート、

(c) 炭素数 8 ~ 18 の (直鎖もしくは分岐) アルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (c1) および炭素数 20 ~ 24 の直鎖アルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (c2):

(c1) としては、例えば、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-デシル (メタ) アクリレート、*n*-イソデシル (メタ) アクリレート、*n*-ウンデシル (メタ) アクリレート、*n*-ドデシル (メタ) アクリレート、2-メチルウンデシル (メタ) アクリレート、*n*-トリデシル (メタ) アクリレート、2-メチルドデシル (メタ) アクリレート、*n*-テトラデシル (メタ) アクリレート、2-メチルトリデシル (メタ) アクリレート、*n*-ペンタデシル (メタ) アクリレート、2-メチルテトラデシル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキサデシル (メタ) アクリレート、および *n*-オクタデシル (メタ) アクリレート、

(c2) としては、例えば *n*-エイコシル (メタ) アクリレート、*n*-ドコシル (メタ) アクリレートなど。

【0016】

(d) 窒素原子含有単量体;

(d1) ニトロ基含有単量体:

例えば、4-ニトロスチレンなど、

(d2) 1~3級アミノ基含有ビニル単量体:

1級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、炭素数3~6のアルケニルアミン [(メタ) アリルアミン、クロチルアミンなど]、アミノアルキル (炭素数2~6)

(メタ) アクリレート [アミノエチル (メタ) アクリレートなど]、2級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、アルキル (炭素数1~6) アミノアルキル (炭素数2~6) (メタ) アクリレート [t-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど]、ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミド [4-ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミド、2-ジフェニルアミン (メタ) アクリルアミドなど]、炭素数6~12のジアルケニルアミン [ジ(メタ) アリルアミンなど]、3級アミノ基含有ビニル単量体、例えば、ジアルキル (炭素数1~4) アミノアルキル (炭素数2~6) (メタ) アクリレート [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレートなど、ジアルキル (炭素数1~4) アミノアルキル (炭素数2~6) (メタ) アクリルアミド [ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドなど]、3級アミノ基含有芳香族ビニル系単量体 [N, N-ジメチルアミノスチレン、など]、含窒素複素環含有ビニル系単量体 [モルホリノエチル (メタ) アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルチオピロリドンなど]、

(d3) 両性ビニル単量体:

N-(メタ) アクリロイルオキシ (もしくはアミノ) アルキル (炭素数1~10) N, N-ジアルキル (炭素数1~5) アンモニウム-N-アルキル (炭素数1~5) カルボキシレート (もしくはサルフェート)、例えば、N-(メタ) アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-(メタ) アクリロイルアミノプロピルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、およびN-(メタ) アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムプロピルサルフェートなど、

(d5) ニトリル基含有単量体:

(メタ) アクリロニトリルなど、

【0017】

(e) 脂肪族炭化水素系ビニル単量体:

例えば、炭素数2～20のアルケン [エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど]、および炭素数4～12のアルカジエン [ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエンなど]、

【0018】

(f) 脂環式炭化水素系ビニル単量体:

例えば、シクロヘキセン、(ジ) シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、およびエチリデンビスシクロヘプテンなど、

【0019】

(g) 芳香族炭化水素系ビニル単量体:

例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ベンジルスチレン、4-クロチルベンゼン、および2-ビニルナフタレンなど、

【0020】

(i) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類:

例えば、炭素数2～12の飽和脂肪酸のビニルエステル [酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、オクタン酸ビニルなど]、炭素数1～12のアルキル、アリールもしくはアルコキシアルキルのビニルエーテル [メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、ビニル2-ブトキシエチルエーテルなど]、および炭素数1～8のアルキルもしくはアリールのビニルケトン [メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなど]、

【0021】

(j) 不飽和ポリカルボン酸のエステル；

例えば、不飽和ポリカルボン酸のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキルエステルが挙げられ、このうち不飽和ジカルボン酸 [マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など] の炭素数 1～8 のアルキルジエステル [ジメチルマレエート、ジメチルフマレート、ジエチルマレエート、ジオクチルマレエート] など、

【0022】

(k) ポリオキシアルキレン鎖含有ビニル単量体；

例えば、ポリオキシアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数 2～4、重合度 2～50）、もしくはポリオキシアルキレンポリオール [上記 3～8 価のアルコールのポリオキシアルキレンエーテル（アルキル基の炭素数 2～4、重合度 2～100）]、またはそれらのアルキル（炭素数 1～4）エーテルのモノ（メタ）アクリレート [ポリエチレングリコール（分子量 100～300）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量 130～500）モノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（分子量 110～310）（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物（2～30 モル）（メタ）アクリレート、モノ（メタ）アクリル酸ポリオキシエチレン（分子量 150～230）ソルビタン] など、

【0023】

(m) カルボキシル基含有ビニル単量体；

モノカルボキシル基含有ビニル単量体、例えば、不飽和モノカルボン酸 [(メタ) アクリル酸、 α -メチル（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など]、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数 1～8）エステル [マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなど]；2 個以上のカルボキシル基を含有するビニル単量体、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など、

【0024】

これらの (b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(i)、(j)、(k) および (m) の単量体のうち、好ましいのは (b)、(c)、(d) およびこれらの併用である。併用には、(b)、(c) および (d) のうちの 2 種

以上の併用、(b)のうちの2種以上の併用、(c)のうちの2種以上の併用および(d)のうちの2種以上の併用、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0025】

(b)のうち好ましいものはアルキル基の炭素数1~3、さらに好ましいものはメチル基のものであり、(c)のうち好ましいものはアルキル基の炭素数12~18のものである。

【0026】

(d)のうち好ましいものは(d2)、さらに好ましいものはジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、およびジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートである。

【0027】

(A)を構成する単量体におけるそれぞれの割合は、粘度指数と低温粘度の観点から以下のようにすることが好ましい。

【0028】

(a)の下限は好ましくは5%(以下、特に断りのない限り、%は質量%を表す)、さらに好ましくは10%であり、上限は90%、さらに好ましくは80%、特に好ましくは70%である。

【0029】

(h)の下限は好ましくは5%、さらに好ましくは10%であり、上限は好ましくは50%、さらに好ましくは30%、特に好ましくは25%である。

【0030】

(b)の下限は好ましくは0%、さらに好ましくは5%であり、上限は好ましくは90%、さらに好ましくは50%、特に好ましくは40%である。

【0031】

(c)の下限は好ましくは0%、さらに好ましくは10%であり、上限は好ましくは75%、さらに好ましくは60%、特に好ましくは50%である。

【0032】

(A)が、スラッジ分散性を必要とする場合には構成単量体として、必要により(d)を使用してもよい。使用する場合の全単量体中の割合の下限は好ましくは

0.1%、さらに好ましくは1%、特に好ましくは2%であり、上限は好ましくは10%、さらに好ましくは7%、特に好ましくは5%である。

【0033】

(A)の重量平均分子量(以下Mwと略記)は、用途によりその要求レベルは異なるが、エンジン油用粘度指数向上剤では、下限が好ましくは100,000、さらに好ましくは150,000、特に好ましくは200,000であり、上限は好ましくは1,000,000、さらに好ましくは600,000である。

ATF、ベルトCVT油、またはデフ油用途では、下限が好ましくは5,000、さらに好ましくは8,000、特に好ましくは10,000であり、上限は好ましくは100,000、さらに好ましくは50,000、特に好ましくは35,000、とりわけ好ましくは20,000である。ギア油用途では、下限が好ましくは5,000、さらに好ましくは8,000、特に好ましくは10,000であり、上限は好ましくは100,000、さらに好ましくは80,000、特に好ましくは50,000、とりわけ好ましくは20,000である。作動油用途では、下限が好ましくは5,000、さらに好ましくは8,000、特に好ましくは10,000であり、上限は好ましくは400,000、さらに好ましくは150,000、特に好ましくは100,000である。Mwが上記範囲であると各用途に適したせん断安定性を与えることができる。なお、Mwは、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによるポリスチレンに換算し求めたものである。

(A)のMwは、重合時の温度、単量体濃度(溶媒濃度)、触媒量または連鎖移動剤量などにより調整できる。

【0034】

(A)の溶解性パラメーター(以下SP値と略記する)は、下限が好ましくは8.6、さらに好ましくは9.2、特に好ましくは9.4であり、上限は好ましくは11、さらに好ましくは10.5、特に好ましくは9.8である。SP値が上記範囲内では基油への溶解性がさらに良好になる。なお、SP値はFedors法(Polym. Eng. Sci. 14(2)、152、(1974))によって算出したものである。

【0035】

(A) の S P 値は、構成単位のそれぞれの S P 値を計算し、目的の S P 値になるように単量体の種類とモル比を採択することにより調整できる。

例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの場合、アルキル基の長さにより S P 値を調整することができる。

【0036】

(A) の H L B 値は 0.5 ~ 7 が好ましい。H L B がこの範囲内にあると抗乳化性が特に良好である。さらに好ましくは、H L B 値が 1 ~ 6.5、特に好ましくは、1.5 ~ 6 である。

本発明において、H L B 値は、有機性無機性の概念の H L B (「新・界面活性剤入門」三洋化成工業株式会社発行 P 128) によって算出される値である。

【0037】

本発明における共重合体 (A) は、公知の製造方法によって得ることができる。例えば前記の単量体を溶剤中で重合触媒存在下にラジカル重合することにより得られる。

【0038】

溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンまたは炭素数 9 ~ 10 のアルキルベンゼンなどの芳香族溶剤、2-プロパノール、1-ブタノールまたは 2-ブタノールなどのアルコール系溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤および鉱物油などが使用できる。

重合触媒としては、アゾ系触媒 [例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレートなど]、過酸化物系触媒 [例えば、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-アミルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、ベンゾイルパーオキ

シド、クミルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなど] ができる。

さらに、必要により連鎖移動剤 [例えば、炭素数 2～20 のアルキルメルカプタンなど] を使用することもできる。反応温度としては、50～140℃、好ましくは 60～120℃である。また、上記の溶液重合の他に、塊状重合、乳化重合または懸濁重合により得ることもできる。さらに、共重合体の重合様式としては、ランダム付加重合または交互共重合のいずれでもよく、また、グラフト共重合またはブロック共重合のいずれでもよい。

【0039】

本発明の粘度指数向上剤は、単量体を溶剤の存在下に重合させて、溶剤で希釈された状態で得られたものを潤滑油用添加剤組成物として使用することもでき、または、重合後に溶剤などの希釈剤で希釈して潤滑油用添加剤組成物として使用することもできる。あらかじめ希釈剤で希釈しておくことで、潤滑油に添加する際に容易に溶解するようにできる点で好ましい。

希釈剤としては、脂肪族溶剤 [炭素数 6～18 の脂肪族炭化水素 (ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、デカリン、灯油など)] ; 芳香族溶剤 [炭素数 7～15 の芳香族溶剤 [トルエン、キシレン、エチルベンゼン、炭素数 9 の芳香族混合溶剤 (トリメチルベンゼン、エチルトルエンなどの混合物)、炭素数 10～11 の芳香族混合溶剤など]、鉱物油 [例えば、溶剤精製油、パラフィン油、イソパラフィンを含むおよびまたは水素化分解による高粘度指数油、ナフテン油]、合成潤滑油 [炭化水素系合成潤滑油 (ポリ α オレフィン系合成潤滑油)、エステル系合成潤滑油] などであり、これらのうち好ましいものは鉱物油、合成潤滑油である。特に好ましくは鉱物油である。

本発明の潤滑油添加剤組成物が、希釈剤を含む場合、希釈剤の割合の下限は、本発明の粘度指数向上剤の質量に基づいて、好ましくは 5%、さらに好ましくは 10%、特に好ましくは 15% であり、上限は、本発明の粘度指数向上剤の質量に基づいて好ましくは 900%、さらに好ましくは 800%、特に好ましくは 600% である。

希釈剤の比率が高いほうが基油に容易に溶解する点で好ましいが、あまり多いのは経済的ではない。

【0040】

さらに本発明の潤滑油用添加剤組成物は、他の添加剤として、(A) 以外のアルキル (メタ) アクリル酸エステル系共重合体 (B) を含有してもよい。(B) は単量体 (a) および (h) のうちの少なくとも一方を構成単量体として含まないものである。

【0041】

(B) としては (A) 以外のアルキル (メタ) アクリル酸エステル系重合体であれば特に限定されないが、例えば、炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルおよびこれらの 2 種以上の単量体から構成される共重合体が挙げられる。

(B) を構成する単量体のうち好ましいものは、前述の (b)、炭素数 5 ~ 7 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレート (q)、および前述の (c) である。(q) の具体例としては n-ペンチル (メタ) アクリレート、iso-ペンチル (メタ) アクリレート、sec-ペンチル (メタ) アクリレート、ネオペンチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレートおよび n-ヘプチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0042】

(B) のうち好ましいものは、(b) のうちの 1 種以上並びに (q) および (c) に含まれる単量体のうちの 1 種以上とを構成単量体とする共重合体 (B1) ; 並びに (q) および (c) に含まれる単量体のうちの 2 種以上を構成単量体とする共重合体 (B2) である。

(B1) を構成する単量体の質量比は好ましくは $(b) / (q) + (c) = 0 \sim 40 / 60 \sim 100$ 、さらに好ましくは $5 \sim 35 / 65 \sim 95$ である。

(B2) における単量体の好ましい構成比率は、単量体のうち少なくとも 1 種が炭素数 12 ~ 18 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートであり、全単量体のアルキル基の平均炭素数は 12 ~ 16 であり、全単量体のうちの分岐アルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートの比率は 0 ~ 30 モル% である。

(B) の具体例としては、

(B1) ; 例えばメチルメタクリレート／*n*-ドデシルメタクリレート／*n*-テトラデシルメタクリレート／*n*-ヘキサデシルメタクリレート (0～20％／20～45％／20～45％／0～20％) 共重合体など、

(B2) ; 例えば *n*-ドデシルメタクリレート／*n*-ヘキサデシルメタクリレート (10～50％／50～90％) 共重合体 [平均炭素数: 12.3～13.8、分岐アルキル基比率: 0モル%]、*n*-ドデシルメタクリレート／*n*-テトラデシルメタクリレート (90～70％／10～30％) 共重合体 [平均炭素数: 12.2～12.6、分岐アルキル基比率: 0モル%]、および *n*-ドデシルアクリレート／*n*-ドデシルメタクリレート (10～40％／90～60％) 共重合体 [平均炭素数: 12、分岐アルキル基比率: 0モル%] などが挙げられる。

(B) は1種でもよいが、2種以上を併用してもよい。

(B) のMwは、好ましくは5,000～1,000,000、さらに好ましくは10,000～250,000である。

(B) を使用する場合、(A) の質量に基づく (B) の割合は、好ましくは0～30%、さらに好ましくは0.001～20%、特に好ましくは0.001～10%である。(B) が (B1) のみの場合の (B) の割合は、(A) の質量に基づいて、好ましくは0～30%、さらに好ましくは0.001～25%、特に好ましくは0.001～20%、とりわけ好ましくは0.001～10%である。(B) が (B2) のみの場合の (B) の割合は、(A) の質量に基づいて、好ましくは0～15%、さらに好ましくは0.001～10%、特に好ましくは0.001～8%である。(B) が上記範囲であれば低温粘度が良好である。

【0043】

本発明における他の添加剤は、潤滑油用添加剤組成物の形態ではなくて、それぞれ単独で基油に添加されてもよく、また、それぞれ単独で希釈剤に希釈されて添加されてもよい。例えば、(B) と希釈剤からなる (B) の溶液と、(A) と希釈剤からなる本発明の潤滑油用添加剤組成物とを、別々に基油に添加することもできる。

【0044】

本発明の粘度指数向上剤が添加される基油としては特に限定されないが、10

0℃における動粘度が $1 \sim 18 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは $2 \sim 15 \text{ mm}^2/\text{s}$ であり、その粘度指数は好ましくは60以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは105～180である。このような基油に本発明の粘度指数向上剤を配合した潤滑油組成物は、粘度指数がさらに高くなり省燃費性が良好となる。

【0045】

また、本発明の粘度指数向上剤が添加される基油の流動点（JIS K2269-1993年）は-5℃以下、さらに-10℃～-70℃が好ましい。基油の流動点がこの範囲であるとワックスの析出量が少なく低温粘度が良好である。基油としては、溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよびまたは水素化分解による高粘度指数油、炭化水素系合成潤滑油（ポリ α オレフィン系合成潤滑油）、エステル系合成潤滑油およびナフテン油などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用しても良い。

【0046】

本発明の潤滑油組成物は、潤滑油組成物の全質量中の共重合体（A）の含量が好ましくは0.5～60%、さらに好ましくは5～50%、特に好ましくは12～45%となるように（A）からなる粘度指数向上剤を添加して製造される。

【0047】

潤滑油組成物がエンジン油の場合には、100℃の動粘度が $3 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の基油を用い、潤滑油組成物の全質量中の（A）の含量が0.5～15%となるように添加されることが好ましい。

自動変速機油（ATF、ベルトCVT油）の場合には100℃の動粘度が $2 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ の基油を用い、潤滑油組成物の全質量中の（A）の含量が2～35%となるように添加されることが好ましい。

ギア油、デフ油の場合には100℃の動粘度が $3 \sim 18 \text{ mm}^2/\text{s}$ の基油を用い、潤滑油組成物の全質量中の（A）の含量が2～40%となるように添加されることが好ましい。

トラクション油の場合には100℃の動粘度が $1 \sim 5 \text{ mm}^2/\text{s}$ の基油を用い、潤滑油組成物の全質量中の（A）の含量が0.5～15%となるように添加されることが好ましい。

作動油の場合には100℃の動粘度が $1 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$ の基油を用い、潤滑油組成物の全質量中の(A)の含量が0.5～25%となるように添加されることが好ましい。

【0048】

また、(B)を使用する場合は、(A)と(B)の合計量が潤滑油組成物の全質量中の好ましくは1～50%、さらに好ましくは5～45%となるように添加されることが好ましい。

【0049】

本発明の潤滑油添加剤組成物は、他の任意成分、例えば清浄剤（スルフォネート系、サリシレート系、フェネート系、ナフテネート系等のCaやMg塩、炭酸カルシウム）を(A)の質量に基づいて0～20%好ましくは0.1～10%、分散剤（コハク酸イミド系；ビスタイプ、モノタイプ、ボレートタイプ、マンニツヒ縮合物系等）を0～20%、好ましくは0.2～10%、抗酸化剤（ジnkジチオフォスフェート、アミン系；ジフェニルアミン、ヒンダードフェノール系、チオリン酸亜鉛、トリアルキルフェノール等）を0～5%好ましくは0.1～3%、油性向上剤（長鎖脂肪酸系；オレイン酸、長鎖脂肪酸エステル；オレイン酸エステル、長鎖アミン系；オレイルアミン等、長鎖アミド；オレアミド）を0～5%、好ましくは0.1～1%、摩擦摩耗調整剤（モリブデンジチオフォスフェート、モリブデンカーバメイト、ジnkジアルキルジチオフォスフェート等）を0～5%好ましくは0.1～3%、極圧剤（硫黄リン系、硫黄系、リン系、クロール系等）を0～20%好ましくは0.1～10%、消泡剤（シリコーン油、金属石けん、脂肪酸エステル、リン酸エステル等）を2～1000ppm、好ましくは10～700ppm、抗乳化剤（4級アンモニウム塩、硫酸化油、リン酸エステル）を0～3%、好ましくは0～1%、腐食防止剤（ベンゾトリアゾールなどの窒素化合物、1,3,4-チオジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカルバメートなどの硫黄および窒素含有化合物）を0～3%、好ましくは0～2%含有してもよい。

【0050】

本発明の潤滑油組成物は剪断安定性が良好であり、CEC L45-45-A

－99で規定された方法に従い試験時間を20時間として試験した場合、粘度低下率は好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下、特に好ましくは10%以下、最も好ましくは5%以下である。

【0051】

本発明の潤滑油組成物は、輸送用機器、各種工作機器などのエンジン油、ギヤ油、デフ油、自動変速機油（ATF、CVT油）、トラクション油、ショックアブソーバー油、パワーステアリング油、作動油などに使用される。これらの中で好ましい用途はギヤ油、デフ油、自動変速機油、作動油である。特に好ましくは、デフ油、ギア油である。

【0052】

【実施例】

以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の%および部は質量%および質量部を表す。

（GPCによる重量平均分子量の測定法）

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A
カラム : TSK gel GMH6 2本
測定温度 : 40℃
試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液
溶液注入量 : 200 μ l
検出装置 : 屈折率検出器
標準 : ポリスチレン

【0053】

（低温粘度の試験方法）

JPI-5S-26-85の方法で-40℃の粘度を測定した。

【0054】

（粘度指数の試験方法）

JIS-K-2283の方法で行った。

【0055】

(剪断安定性の試験方法)

CEC L45-45-A-99の方法に従い試験時間を20時間とした。

【0056】

実施例1および比較例1

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、滴下ロート、および窒素吹き込み管を備えた反応容器に、トルエン25部を仕込み、別のガラス製ビーカーに、表1に記載の単量体を合計100部、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン（DMと略記）を1.5部、およびラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル：ADVNと略記）0.5部仕込み、20℃で攪拌、混合して単量体溶液を調製し、滴下ロートに仕込む。反応容器の気相部の窒素置換を行った後に密閉下85℃で2時間かけて単量体溶液を滴下し、滴下終了から2時間、85℃で熟成した後、得られたポリマーを130℃、3時間、減圧下でトルエンを除去し、共重合体（A-1）、および（X-1）を得て、これらを粘度指数向上剤とした。得られた共重合体の物性値を表2に示す。

【0057】

【表1】

	共重合体	単量体(部)				
		a-1	h-1	b-1	c-1	c-2
実施例1	A-1	50	19	-	31	-
比較例1	X-1	-	-	18	80	2

単量体の略号；

a-1：2-デシルテトラデシルメタクリレート

h-1：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

b-1：メチルメタクリレート

c-1：n-テトラデシルメタクリレート

c-2：n-オクタデシルメタクリレート

【0058】

【表 2】

	共重合体	Mw	SP 値	HLB 値
実施例 1	A-1	2×10^4	9.6	3.3
比較例 1	X-1	2×10^4	9.1	2.5

【0059】

実施例 2、比較例 2

共重合体 (A-1)、(X-1) のそれぞれ 65 部を鉱物油 (100℃動粘度 $2.3 \text{ mm}^2/\text{s}$) 35 部にそれぞれ混合溶解させて、潤滑油用添加剤組成物を作製した。

【0060】

実施例 3、比較例 3

攪拌混合装置の付いたステンレス製容器に、得られる潤滑油組成物の 100℃の動粘度が $14.3 \pm 0.2 (\text{mm}^2/\text{s})$ になり、かつ潤滑油組成物の合計が 100 部になるように (A-1) または (X-1) の潤滑油用添加剤組成物と基油 (高粘度指数油；100℃の動粘度： $4.6 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、粘度指数：118、流動点： -17.5°C) をそれぞれ添加し、本発明の潤滑油組成物および比較例の潤滑油組成物を作製した。得られた潤滑油組成物の 100℃動粘度、粘度指数、 -40°C での低温粘度、および剪断安定性の測定結果を表 3 に示す。

【0061】

【表 3】

	共重合体	潤滑油用添加剤組成物 (添加量)	100 °C 動 粘 度 (mm ² /s)	粘度指数	-40 °C 粘度 (mPa・s)	せん断安定性(%)
実施例 2	A-1	45	14.3	223	61000	3.5
比較例 2	X-1	45	14.3	175	40 万以上	7

【0062】

【発明の効果】

本発明の粘度指数向上剤を使用した潤滑油組成物は、従来のポリメタクリレート系粘度指数向上剤を使用した潤滑油組成物と比べ粘度指数が改良でき、かつ、剪断安定性、低温粘度にも優れることから今後の自動車の省燃費性やSAE J306に対応したマニュアルトランスミッションギア油を鉱物油を用いずに作製できる。従って、駆動系潤滑油（マニュアルトランスミッション油、デファレンシャルギヤ油、オートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油など）、作動油（機械の作動油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油など）、エンジン油（ガソリン用、ディーゼル用等）、トラクション油に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

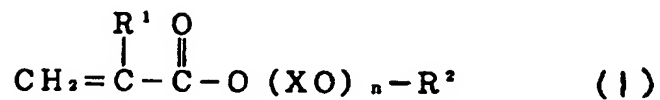
【要約】

【課題】 粘度指数向上効果に優れる粘度指数向上剤およびそれを含む潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で示される単量体（a）および水酸基含有単量体（h）を必須構成単量体としてなる共重合体（A）からなる粘度指数向上剤である。

一般式

【化3】



[R¹は水素原子またはメチル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、nは0～20の整数、R²は炭素数20～36の分岐アルキル基である。]

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 2 6 0 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 8 日
新規登録

住 所
氏 名

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 3 年 4 月 7 日
名称変更
住所変更

住 所
氏 名

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1
三洋化成工業株式会社